

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 33/12, 25/12, 51/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08241 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03822 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1996 (30.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 32 047.6 31. August 1995 (31.08.95) DE 195 32 046.8 31. August 1995 (31.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TIEFENSEE, Kristin [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-67368 Westheim (DE). NEUMANN, Rainer [DE/DE]; Im Palmengarten 9, D-67112 Mutterstadt (DE). (74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING COMPOUNDS WITH A REDUCED DIFFUSED LIGHT PORTION (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN MIT GERINGEM STREULICHTANTEIL (57) Abstract <p>The invention concerns thermoplastic moulding compounds containing a mixture of: (A) 10 to 60 wt.% of a methylmethacrylate polymer; (B) 10 to 70 wt.% of a copolymer of a vinylaromatic monomer and an acrylonitrile and; (C) 15 to 50 wt.% of a graft copolymer obtained from a core (C1) of a 1,3-diene and a vinylaromatic monomer, a first graft casing (C2) of a vinylaromatic monomer, a methacrylic acid C₁-C₈ alkylester and a crosslinked monomer, and a second graft casing (C3) comprising a methacrylic acid C₁-C₈ alkylester and an acrylic acid C₁-C₈ alkylester; and (D) optionally conventional additives. The percentages of A, B and C in the mixture total 100 wt.%.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die thermoplastischen Formmassen enthaltend eine Mischung aus (A) 10 bis 60 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisates, (B) 10 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates aus einem vinylaromatischen Monomeren und Vinylcyanid, (C) 15 bis 50 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus einem Kern (C1) aus einem 1,3-Dien und einem vinylaromatischen Monomeren, einer ersten Pfropfhülle (C2) aus einem vinylaromatischen Monomeren, einem C₁-C₈-Alkylester der Methacrylsäure und einem vernetzenden Monomeren und einer zweiten Pfropfhülle (C3) aus einem C₁-C₈-Alkylester der Methacrylsäure und einem C₁-C₈-Alkylester der Acrylsäure, und (D) gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe, wobei sich die Prozentangaben aus A, B und C in der Mischung zu 100 Gew.-% addieren.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

Thermoplastische Formmassen mit geringem Streulichtanteil

10

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus

15

(A) 10 bis 60 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

20

(A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure

und

25

(B) 10 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

30

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

(C) 15 bis 50 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

(C1) 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich
durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend
aus

5

(C11) 65 bis 90 Gew.-% eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 65 Gew.-% eines vinylaromatischen Monome-
ren

10

und

(C2) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle,
erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches,
bestehend aus (wobei sich die einzelnen Prozentangaben C21,
C22 und C23 zu 100 Gew.-% addieren)

15

(C21) 30 bis 60 Gew.-% eines vinylaromatischen Monome-
ren

20

(C22) 40 bis 60 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Me-
thacrylsäure und

(C23) 0 bis 2 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren

25

und

(C3) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus

5 (C31) 70 bis 98 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylesters der Acrylsäure,

10

wobei sich die einzelnen Prozentangaben aus A, B und C in der Mischung zu 100 Gew.-% addieren und

15 (D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A, B und C,

mit den Maßgaben, daß das Mengenverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt, der Brechungsindex der ersten Pfropfhülle (n_D -C2) größer als der Brechungsindex der zweiten Pfropfhülle (n_D -C3) ist und der
20 Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle (n_D -C2+ n_D -C3) kleiner als der Brechungsindex des Kerns (n_D -C1) ist, wobei der Betrag der Differenz aus Brechungsindex der Gesamtkomponente C (n_D -C) und dem der Gesamtmatrix (n_D -A+ n_D -B) kleiner oder gleich 0,02 ist.

25 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, deren Verwendung und die daraus erhältlichen Formkörper.

Aus der EP-A 62 223 sind hochglänzende, transparente, schlagzähe, thermoplastische Formmassen bekannt, die aus einem harten Methylmethacrylat-
30

Polymerisat, einem harten Styrol/Acrylnitril-Polymerisat und einem weichen Ppropfcopolymerisat von Alkyl(meth)acrylat und gegebenenfalls Styrol auf einem Kautschuk bestehen. Die dabei beschriebenen thermoplastischen Formmassen zeigen auch eine gute Spannungsrißbeständigkeit.

5

Für einige Anwendungsbereiche, u.a. bei Geräteabdeckungen beispielsweise bei Büromaschinen oder Kopiergeräten, benötigt man aber thermoplastische Formmassen, die darüber hinaus neben einem guten Fließverhalten noch eine hohe Transmission und einen geringen Streulichtanteil aufweisen.

10

Die US-A 40 83 896 beschreibt ebenfalls transparente Mischungen aus einem harten Methylmethacrylat-Polymerisat und einem harten Styrol/Acrylnitril-Polymerisat, die aber mit Kautschuken aus Butadien, Acrylnitril und Styrol modifiziert werden. Derartige transparente Mischungen weisen einen
15 relativ hohen Gelbwert auf, der für die obengenannten Anwendungsbereiche nicht mehr toleriert werden kann.

Die bei der EP-A 62 223 verwendeten Kautschuke auf der Basis eines weichen Ppropfcopolymerisats von Alkyl(meth)acrylat werden vor allem zur
20 Erhöhung der Schlagzähigkeit eingesetzt. Solche Kautschuke können auch zur Modifizierung von Polyvinylchlorid (PVC) verwendet werden (EP A 82 717, AU-A 9180-213, DE-A 39 38 877).

Weiterhin ist aus der GB-A 2156365 bekannt, Copolymerisate auf der Basis
25 von Methylmethacrylat und Styrol mit einem Ppropfcopolymerisat aus Butadien, Styrol und Methylmethacrylat zu modifizieren, wobei dieses Ppropfcopolymerisat nur eine Ppropfhülle aufweist. Die dabei erhaltenen Mischungen weisen aber für einige Anwendungsbereiche keine ausreichend hohe Schlagzähigkeit auf.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und verbesserte thermoplastische Formmassen zu entwickeln, die u.a. eine gute Schlagzähigkeit und eine hohe Fließfähigkeit aufweisen und sich ferner durch eine hohe Transmission und einen geringen Streulichtanteil auszeichnen. Außerdem sollten sich die Formmassen zu Formteilen verarbeiten lassen, die einen möglichst geringen Kantengelbstich aufweisen.

Die Lösung dieser Aufgabe sind die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen. Weitere Lösungen sind ein Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern sowie Formkörper, hergestellt aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten in bevorzugten Ausführungsformen Mischungen aus

(A) 20 bis 50 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 92 bis 98 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

(A2) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure

und

(B) 20 bis 40 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(B1) 79 bis 85 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 15 bis 21 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

5

und

(C) 20 bis 40 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

10

(C1) 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

15

(C11) 70 bis 85 Gew.-% eines 1-3-Diens und

(C12) 15 bis 30 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren

20

und

(C2) 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus (wobei sich die einzelnen Prozentangaben aus C21, C22 und C23 zu 100 Gew.-% addieren)

25

(C21) 40 bis 50 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren

- 7 -

(C22) 40 bis 55 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 1,2 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren

5

und

(C3) 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

10

(C31) 75 bis 92 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

15

(C32) 8 bis 25 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure

wobei sich die einzelnen Prozentangaben aus A, B und C in der Mischung zu 100 Gew.-% addieren und

20

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A, B und C.

Die in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen verwendeten Methylmethacrylat-Polymerisate (A) sind entweder Homopolymerisate aus
25 Methylmethacrylat (MMA) oder Copolymerisate aus MMA mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure.

Als C₁-C₈-Alkylester der Acrylsäure (Komponente A2) kann man Methyl-
30 acrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hex-

ylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen davon einsetzen, vorzugsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Methylacrylat.

5

Die Methylmethacrylat(MMA)-Polymerisate können durch Substanz-, Lösungs- oder Perlpolymerisation nach bekannten Methoden hergestellt werden (siehe beispielsweise Kunststoff-Handbuch, Band IX, "Polymethacrylate", Vieweg/-Esser, Carl-Hanser-Verlag 1975) und sind im Handel erhältlich. Bevorzugt
10 setzt man MMA-Polymerisate ein, deren Gewichtsmittel-Werte M_w der Molmassen im Bereich von 60.000 bis 300.000 liegen (bestimmt durch Lichtstreuung in Chloroform).

Die Komponente (B) ist ein Copolymerisat aus einem vinylaromatischen
15 Monomeren (B1) und Vinylcyanid (B2).

Als vinylaromatische Monomere (Komponente B1) kann man Styrol, ein- bis dreifach mit C_1 - C_8 -Alkylresten substituiertes Styrol wie p-Methylstyrol oder tert.-Butylstyrol sowie α -Methylstyrol, bevorzugt Styrol, einsetzen.

20

Als Vinylcyanid (Komponente B2) kann man Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bevorzugt Acrylnitril, einsetzen.

Außerhalb des oben angegebenen Bereiches der Zusammensetzung derKomponente(B) erhält man üblicherweise bei Verarbeitungstemperaturen über
25 240°C trübe Formmassen, die Bindenähte aufweisen.

Die Copolymerisate(B) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsions-Polymerisation,
30 bevorzugt durch Lösungspolymerisation (siehe GB-A 1 472 195). Bevorzugt

sind dabei Copolymerisate (B) mit Molmassen M_w von 60.000 bis 300.000, bestimmt durch Lichtstreuung in Dimethylformamid.

Als Komponente (C) wird ein Pfropfcopolymerisat verwendet, aus einem
5 Kern (C1) und zweier darauf aufgebracht Pfropfhüllen (C2) und (C3).

Der Kern (C1) stellt die Pfropfgrundlage dar und weist einen Quellungsindex QI von 15 bis 40, insbesondere von 20 bis 35 auf, bestimmt durch Quellungs-
messung in Toluol bei Raumtemperatur.

10

Als 1,3-Dien (Komponente C11) des Kerns des Pfropfcopolymerisats (Komponente C1) kann man Butadien und/oder Isopren einsetzen.

Als vinylaromatisches Monomer (Komponente C12) kann man Styrol oder ein
15 in α -Stellung oder vorzugsweise am Kern mit einer (oder am Kern auch mehreren) C_1 - C_8 -Alkylgruppe(n), vorzugsweise Methyl, substituiertes Styrol einsetzen.

Bevorzugt weist der Kern des Pfropfcopolymerisats eine Glasübergangstemperatur von kleiner als 0°C auf. Die mittlere Teilchengröße des Kerns liegt
20 im Bereich von 30 bis 250 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 180 nm. Üblicherweise stellt man den Kern durch Emulsionspolymerisation her (siehe beispielsweise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, S. 401 ff).

25

Auf den Kern (C1) wird die Pfropfhülle (C2) aufgebracht, welche die Monomere (C21), (C22) und gegebenenfalls (C23) enthält.

Als vinylaromatisches Monomer (Komponente C21) kann man Styrol oder
30 ein in α -Stellung oder vorzugsweise am Kern mit einer (oder am Kern auch

mehreren) C₁-C₈-Alkylgruppe(n), vorzugsweise Methyl, substituiertes Styrol einsetzen.

Als C₁-C₈-Alkylester der Methacrylsäure (Komponente C22) verwendet man
5 erfindungsgemäß Methylmethacrylat ("MMA"), Ethylmethacrylat, n-, i-Propyl-
methacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat,
tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat,
Octylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei Methylmethacrylat
besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere.

10

Als Monomere (C23) können übliche vernetzend wirkende Monomere einge-
setzt werden, also im wesentlichen di -oder polyfunktionelle Comonomere,
insbesondere Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie Ethylen-, Propylen- und
Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allylmethacrylat, (Meth)acrylate von Glycerin,
15 Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Vinylbenzole wie Di- oder Trivinylben-
zol.

Auf die Pfropfhülle (C2) wiederum wird eine weitere Pfropfhülle (C3)
aufgebracht, welche die Monomere (C31) und (C32) aufweist. Die Monome-
20 re (C31) sind C₁-C₈-Alkylester der Methacrylsäure, bei den Monomeren
(C32) handelt es sich um C₁-C₈-Alkylester der Acrylsäure.

Als C₁-C₈-Alkylester der Methacrylsäure (Monomere C31) verwendet man
erfindungsgemäß Methylmethacrylat ("MMA"), Ethylmethacrylat, n-, i-Propyl-
25 methacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat,
tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat,
Octylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei Methylmethacrylat
besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere.

Als C₁-C₈-Alkylester der Acrylsäure (Monomere C32) kann man Methylacrylat ("MA"), Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sek.-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, wobei Methylacrylat besonders bevorzugt ist, sowie Mischungen dieser Monomere untereinander einsetzen.

Die Herstellung der beiden Pfropfhüllen (C2) und (C3) erfolgt in Gegenwart des Kerns (C1) nach literaturbekannten Methoden, insbesondere durch Emulsionspolymerisation (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, Seite 401 ff.). Durch die dabei angewandte sogenannte Saatkörnerweise werden bei der Herstellung der beiden Pfropfhüllen keine neuen Teilchen gebildet. Darüber hinaus ermöglicht es die Saatkörnerweise, die Zahl und die Art der Teilchen in beiden Pfropfstufen durch die Menge und die Art des eingesetzten Emulgators zu bestimmen. Die Emulsionspolymerisation wird üblicherweise durch Polymerisationsinitiatoren ausgelöst.

Bei der Emulsionspolymerisation können ionogene und nichtionogene Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Diocetylnatriumsulfosuccinat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Alkylphenoxypolyethylensulfonate und Salze von langkettigen Carbon- und Sulfonsäuren. Als nichtionogene Emulgatoren sind beispielsweise Fettalkoholpolyglykolether, Alkylarylpolyglykolether, Fettsäuremonoethanolamide sowie ethoxylierte Fettsäureamide und -amine geeignet. Bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulsionspfropfcopolymerisates liegt die Gesamtulgatormenge vorzugsweise bei 0,05 bis 5 Gew.-%.

Als Polymerisationsinitiatoren können Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate wie Kaliumperoxodisulfat sowie Initiatorkombinationssysteme wie Natriumpersulfat, Natriumhydrosulfit, Kaliumpersulfat, Natriumformaldehydsulfoxylat und Kaliumperoxodisulfat, Natriumdithionit-Eisen-II-sulfat verwendet werden,

wobei die Polymerisationstemperatur im Fall der thermisch zu aktivierenden Ammonium- und Alkaliperoxodisulfate bei 50 bis 100°C und bei den Initiator-kombinationen, die als Redoxsysteme wirksam sind, darunter liegen kann, etwa im Bereich von 20 bis 50°C. Die gesamte Initiatormenge liegt vorzugsweise zwischen 0,02 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf das fertige Emul-
5 sionspolymerisat.

Sowohl bei der Herstellung der Grundstufe, d.h. des Kerns (C1), als auch bei der Herstellung der beiden Pfropfstufen, d.h. der beiden Pfropfhüllen
10 (C2) und (C3), können ferner Polymerisationsregler eingesetzt werden. Als Polymerisationsregler dienen u.a. Alkylmercaptane wie beispielsweise n- oder tert.-Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Stufe, eingesetzt.

15

Im übrigen wird das erfindungsgemäß zu verwendende Emulsionspfropfcopolymerisat so hergestellt, daß man eine wäßrige Mischung, bestehend aus Monomeren, Vernetzer, Emulgator, Initiator, Regler und einem Puffersystem in einem mit Stickstoffinertisierten Reaktor vorlegt, in der Kälte unter
20 Rühren inertisiert und dann im Laufe von 15 bis 120 Minuten auf die Polymerisationstemperatur bringt. Anschließend wird bis zu einem Umsatz von mindestens 95% polymerisiert. Monomere, Vernetzer, Emulgator, Initiator und Regler können auch komplett oder teilweise als Zulauf der wäßrigen Vorlage zugeführt werden.

25

Gegebenenfalls nach einer Nachreaktionszeit von 15 bis 120 Minuten werden die Stufen (C2) und (C3) unter Zulauf der Monomeren in Gegenwart der bereits gebildeten Stufe (C1) durch Emulsionspolymerisation erzeugt.

Die Isolierung des Emulsionspfropfcopolymerisates aus dem erhaltenen Latex erfolgt auf bekannte Weise durch Ausfällung, Filtration und anschließende Trocknung. Für die Ausfällung können beispielsweise wäßrige Lösungen von anorganischen Salzen wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumchlorid, wäßrige Lösungen von Salzen der Ameisensäure wie
5 Magnesiumformiat, Calciumformiat und Zinkformiat, wäßrige Lösungen von anorganischen Säuren wie Schwefel- und Phosphorsäure sowie wäßrige ammoniakalische und aminische Lösungen sowie andere wäßrige alkalische Lösungen, z.B. von Natrium- und Kaliumhydroxid verwendet werden.

10

Die Trocknung kann beispielsweise durch Gefrier-, Sprüh-, Wirbelschicht- und Umlufttrocknung erfolgen.

Das Pfropfcopolymerisat (C) weist vorzugsweise einen Quellungsindex QI
15 von 10 bis 40, insbesondere von 12 bis 35 auf. Der Quellungsindex wird dabei durch Quellungsmessung in Toluol bei Raumtemperatur bestimmt.

Als übliche Zusatzstoffe (D) kommen alle solchen Substanzen in Betracht, die sich in den Komponenten (A), (B) und (C) gut lösen. Geeignete Zusatzstoffe sind u.a. Farbstoffe, Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika.
20

Das Vermischen der Komponenten (A), (B), (C) und gewünschtenfalls (D) nimmt man üblicherweise nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren in der Schmelze bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 300°C, insbesondere bei 200 bis 280°C vor.
25

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich ferner u.a. dadurch aus, daß das Mengenverhältnis der ersten Pfropfhülle (C2) zur zweiten Pfropfhülle (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt und der Brechungsindex der ersten Pfropfhülle (n_D -C2) größer ist als der Brechungsindex
30

der zweiten Pfropfhülle (n_D -C3). Vorzugsweise ist der Brechungsindex der ersten Pfropfhülle (n_D -C2) wenigstens um 2 %, insbesondere um wenigstens 3 %, größer als der Brechungsindex der zweiten Pfropfhülle (n_D -C3).

- 5 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen u.a. dadurch charakterisiert, daß der Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle (n_D -C2+ n_D -C3) kleiner ist als der Brechungsindex des Kerns (n_D -C1). Vorzugsweise ist der Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle (n_D -C2+ n_D -C3) um wenigstens 0,1 %, insbesondere um wenigstens 1,0 % kleiner als der
- 10 Brechungsindex des Kerns (n_D -C1). Ferner muß darauf geachtet werden, daß der Betrag der Differenz aus Brechungsindex der Gesamtkomponente C (n_D -C) und dem der Gesamtmatrix (n_D -A+ n_D -B) kleiner oder gleich 0,02, insbesondere kleiner oder gleich 0,015 ist.
- 15 In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Formmassen darüber hinaus dadurch charakterisiert, daß der Betrag der Differenz zwischen dem Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle (n_D -C2+ n_D -C3) und dem des Kerns (n_D -C1) kleiner als 0,03 ist: $[(n_D$ -C2+ n_D -C3)- n_D -C1] < 0,03. Die Formmassen gemäß dieser Ausführungsform zeichnen sich durch einen
- 20 besonders niedrigen Kantengelbstich aus.

Aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können hauptsächlich durch Spritzgießen oder durch Formblasen Formteile hergestellt werden. Die thermoplastischen Formmassen können aber auch verpreßt, kalandriert,

25 extrudiert oder vakuumgeformt werden. Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich insbesondere durch eine gute Spannungsrißbeständigkeit und Schlagzähigkeit aus und sind transparent. Weiterhin weisen sie einen sehr geringen Streulichtanteil und keine merkliche Vergilbung auf.

Beispiele

In den nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 8 und den Vergleichsbeispielen V1 bis V10 wurden jeweils thermoplastische Formmassen
5 hergestellt und folgende Eigenschaften ermittelt:

- Der Brechungsindex n_{D25} wurde mit einem Abbé-Refraktometer nach der Methode zur Messung der Brechungsindizes bei festen Körpern bestimmt (s. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1,
10 S. 486, Herausgeber E. Foerst; Urban & Schwarzenberg, München--Berlin 1961).
- Schlagzähigkeit a_N , nach ISO 179
- 15 - Multiaxiale Zähigkeit W_g , nach ISO 6603-2
- Volumenfließfähigkeit MVI, nach DIN 53735
- Transmission t , nach DIN 5036 (2 mm)
- 20 - Trübung (Haze), nach DIN 5036 (2 mm)
- Gelbindex (Gelbstich) Y_e , nach ASTM-D 1925
- 25 - Kantengilb (Kantengelbstich), visuelle Beurteilung an 2 mm dicken Rundscheiben

Die Prüfung der Schlagzähigkeit a_N erfolgte nach dem Charpy-Verfahren. Bei diesem Prüfungsverfahren wird ein auf zwei Stützen ruhender normierter
30 Probekörper durch Auftreffen eines in seine Mitte zielenden Aufschlags

zerstört oder geschädigt. Die für die Zerstörung bzw. Schädigung benötigte Arbeit (kJ) wird auf den kritischen Querschnitt (m²) bezogen und als Schlagzähigkeit a_N (Dimension kJ/m²) bezeichnet.

- 5 Als Lichtdurchlässigkeit oder Transmission t (Dimension%) bezeichnet man das Verhältnis des von einer Probe durchgelassenen Lichtes zur Intensität des einfallenden Lichtes. Sie wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einem Bereich von 400 bis 900 nm an einem Probekörper mit einer Dicke von 2 mm bestimmt.

10

- Durchsichtige Kunststoffe, bei denen die optische Klarheit für den Gebrauchswert wesentlich ist, werden auf ihre Trübung (haze) untersucht. Als Trübung oder Streulichtanteil (haze) (Dimension%) bezeichnet man den Teil des von einer Materialprobe durchgelassenen Lichtes, der von der Richtung
15 des auf die Probe einfallenden Lichtstrahls aufgrund einer im Material stattfindenden Streuung abweicht. Die Trübung wurde an einem Probekörper mit einer Dicke von 2 mm bestimmt.

- Der Gelbindex (Gelbstich) oder Yellownessindex YI basiert auf Farbmaßzahlen, die aus dem Transmissionsspektrum gemäß ASTM-D1925 berechnet
20 werden. Dabei wird die Lichtart D65 und der Großfeldnormalbeobachter zugrundegelegt.

- Bestimmung des Quellungsindex (QI) bzw. des Gelgehaltes der Grund-
25 stufen, d.h. des Kerns (C1):

- 0,3 g des kautschukartigen Kerns (C1) werden bei Raumtemperatur in 50 ml Toluol gelöst und 24 Stunden lang belassen. Nach dem Abziehen des Quellungsmittels wird das nasse Gel gewogen und bis zur Gewichtskonstanz
30 getrocknet. Danach ergibt sich der Quellungsindex QI als Quotient aus der

Masse des nassen Gels zur Masse des trockenen Gels und der Gelgehalt als Quotient aus der Masse des trockenen Gels zur Einwaage mal 100 %.

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Ppropfcopolymerisate (C^a) bis (C^h) wurden aus der integralen Massenverteilung bestimmt. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenummessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d₅₀-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d₅₀-Wert.

In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 8 und den Vergleichsbeispielen V1 bis V10 wurden folgende Ppropfcopolymerisate (C) verwendet, deren Herstellung nachfolgend beschrieben wird:

Alle hierbei verwendeten Ppropfcopolymerisate wurden über die Grundstufe (I), (II) oder (III) hergestellt.

Grundstufe (I):

Eine Lösung aus 186 Gew.-Teilen Wasser und 0,4 Gew.-Teilen Paraffinsulfonat wurde mit Stickstoff inertisiert und mit einer Mischung aus 73 Gew.-

Teilen Butadien, 27 Gew.-Teilen Styrol und 1 Gew.-Teil tert.-Dodecylmercaptan mit 0,2 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat bei 70°C unter Rühren versetzt. Man polymerisierte bis zu einem Umsatz von mindestens 95 %.

- 5 Der damit erhaltene Kern ($C1_I$) der Grundstufe (I) wies einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 143 nm auf; sein in Toluol bestimmter Quellungsindex QI lag bei 23, sein Gelgehalt lag bei 88%.

Grundstufe (II):

10

Analog zur Grundstufe (I) wurde die Grundstufe (II) hergestellt, wobei aber anstelle der Mischung aus Butadien und Styrol nur Butadien verwendet wurde.

- 15 Der damit erhaltene Kern ($C1_{II}$) der Grundstufe (II) wies einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 126 nm auf; sein in Toluol bestimmter Quellungsindex QI lag bei 25, sein Gelgehalt bei 85 %.

Grundstufe (III):

20

Analog zur Grundstufe(I) wurde eine Grundstufe (III) hergestellt, wobei aber die Mischung 76 Gew.-Teile Butadien und 24 Gew.-Teile Styrol enthielt.

- 25 Der damit erhaltene Kern ($C1_{III}$) der Grundstufe (III) wies einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 135 nm auf; sein in Toluol bestimmter Quellenindex QI lag bei 23, sein Gelgehalt bei 87 %.

- Aus den von den Grundstufen (I) und (II) erhaltenen Kernen $C1_I$ und $C1_{II}$ wurden durch zweistufige Pfropfcopolymerisation die Pfropfcopolymerisate
30 (C^a) bis (C^c) hergestellt. Dieser Vorgang lief bei den erfindungsgemäßen

Beispielen 1,2 und 3 und bei den Vergleichspolymerisaten CV1 bis CV7 wie nachfolgend beschrieben ab.

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet.

5

Bu	Butadien	MA	Methylacrylat
S	Styrol	BDA	Butandioldiacrylat
MMA	Methylmethacrylat	BA	Butylacrylat

10 Pfcropfcopolymerisat C^a

Es wurden 200 Gew.-Teile der Grundstufe (I) vorgelegt, mit Stickstoff inertisiert und bei 70°C mit 10,4 Gew.-Teilen Styrol, 9,4 Gew.-Teilen MMA und 0,2 Gew.-Teilen BDA versetzt. Zu dieser Emulsion fügte man
15 ferner 0,1 Gew.-Teile Paraffinsulfonat und 0,04 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat in 10 Gew.-Teilen Wasser hinzu. Es resultierte die erste Pfcropfhülle (C2^a).

Nach ca 15 Minuten fügte man noch 8 Gew.-Teile MMA und 2 Gew.-Teile
20 BA hinzu und polymerisierte erneut 60 Minuten lang, wobei man die zweite Pfcropfhülle (C3^a) erhielt.

Pfcropfcopolymerisat C^b

25 Analog dem Pfcropfcopolymerisat C^a wurde unter den gleichen Bedingungen ein Pfcropfcopolymerisat hergestellt, wobei diesmal pro 170 Gew.-Teile der Grundstufe (I) 10,4 Gew.-Teile Styrol, 9,4 Gew.-Teile MMA und 0,2 Gew.-Teile BDA zur Herstellung der ersten Pfcropfhülle (C2^b) und 16 Gew.-Teile MMA und 4 Gew.-Teile BA zur Herstellung der zweiten Pfcropfhülle (C3^b) verwendet wurden.
30

Pfropfcopolymerisat C^c

Analog dem Pfropfcopolymerisat C^a wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen ein Pfropfcopolymerisat hergestellt, wobei diesmal pro 200 Gew.-
5 Teile der Grundstufe (I) 5,2 Gew.-Teile Styrol, 4,7 Gew.-Teile MMA und 0,1 Gew.-Teile BDA zur Herstellung der ersten Pfropfhülle (C2^c) und 16 Gew.-Teile MMA und 4 Gew.-Teile BA zur Herstellung der zweiten Pfropfhülle (C3^c) verwendet wurden.

10 Vergleichspolymerisat CV1

Analog dem erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisat C^a wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen ein Pfropfcopolymerisat (CV1) hergestellt, wobei
jetzt aber pro 200 Gew.-Teile der Grundstufe (I) 13 Gew.-Teile Styrol, 11,7
15 Gew.-Teile MMA und 0,25 Gew.-Teile BDA zur Herstellung der ersten Pfropfhülle (C2_{VI}) und 4 Gew.-Teile MMA und 1 Gew.-Teile BA zur Herstellung einer zweiten Pfropfhülle (C3_{VI}) verwendet wurden.

Vergleichspolymerisat CV2

20 Analog dem erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisat C^a wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen ein Pfropfcopolymerisat (CV2) hergestellt, wobei
jetzt aber pro 200 Gew.-Teile der Grundstufe (I) 2,6 Gew.-Teile Styrol, 2,35 Gew.-Teile MMA, 0,05 Gew.-Teile BDA, 0,025 Gew.-Teile Paraffin-
25 sulfonat und 0,01 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat zur Herstellung einer ersten Pfropfhülle (C2_{V2}) und danach 20 Gew.-Teile MMA und 5 Gew.-Teile BA zur Herstellung einer zweiten Pfropfhülle (C3_{V2}) verwendet wurden.

Vergleichspolymerisat CV3

30

200 Gew.-Teile der Grundstufe (I) wurden bei 70°C mit 13 Gew.-Teilen Styrol, 2 Gew.-Teilen BA und 15 Gew.-Teilen MMA versetzt und ansonsten analog zum Beispiel 1 auspolymerisiert. Auf die Herstellung einer zweiten Pfropfhülle (C3) wurde verzichtet.

5

Vergleichspolymerisat CV4

170 Gew.-Teile der Grundstufe (II) wurden bei 70°C mit 10,4 Gew.-Teilen MMA, 9,4 Gew.-Teilen Styrol, 0,2 Gew.-Teilen BDA, 0,1 Gew.-Teilen Paraffinsulfonat und 0,04 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat versetzt und auf diese Weise analog dem Beispiel 1 zur ersten Pfropfhülle (C2_{V4}) umgesetzt. Anschließend wurden bei 70°C der ersten Pfropfhülle (C2_{V4}) 10 Gew.-Teile Styrol und 10 Gew.-Teile MMA hinzupolymerisiert, wodurch eine zweite Pfropfhülle (C3_{V4}) resultierte.

15

Vergleichspolymerisat CV5

Analog dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 wurde ein Pfropfcopolymerisat (CV5) hergestellt, wobei aber für die zweite Pfropfhülle nur 10 Gew.-Teile MMA verwendet wurde.

20

Vergleichspolymerisat CV6

170 Gew.-Teile der Grundstufe (II) wurden bei 70°C mit 18 Gew.-Teilen Styrol, 2 Gew.-Teilen BA und 0,2 Gew.-Teilen BDA versetzt. Zu dieser Emulsion fügte man ferner noch 0,1 Gew.-Teile Paraffinsulfonat und 0,04 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat hinzu. Es resultierte eine erste Pfropfhülle (C2_{V6}).

25

Nach ca. 15 Minuten fügte man noch 10 Gew.-Teile Styrol und 10 Gew.-Teile MMA hinzu und polymerisierte erneut 60 Minuten lang, wobei man eine zweite Pfropfhülle (C3_{V6}) erhielt.

5 Vergleichspolymerisat CV7

155 Gew.-Teile der Grundstufe (I) wurden bei 70°C mit 0,12 Gew.-Teilen Paraffinsulfonat, 0,045 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat, 19,8 Gew.-Teilen Styrol und 2,2 Gew.-Teilen BA versetzt. Es resultierte eine erste Pfropfhülle (C2_{V7}). Anschließend wurden 23 Gew.-Teile MMA hinzugefügt, 60 Minuten lang polymerisiert, wobei man eine zweite Pfropfhülle (C3_{V7}) erhielt.

In den erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisat C^a bis C^c und den Vergleichspolymerisaten CV1 bis CV7 wurde jeweils noch 1 Stunde lang nachpolymerisiert.

Die dabei erhaltenen Pfropfcopolymerisate C^a bis C^c bzw. CV1 bis CV7 wurden danach durch Fällung isoliert und nach dem Waschen mit Wasser bei 60°C im Vakuum 24 Stunden lang getrocknet.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die jeweiligen Zusammensetzungen der Pfropfcopolymerisate C^a bis C^c und CV1 bis CV7 dargestellt.

Tabelle 1

25 - Zusammensetzung der Pfropfcopolymerisate (C^a) bis (C^c) und CV1 bis CV7

- jeweils in Gew.-Teilen -

- C^a: 70 C1_I (Kern) aus 73 Bu und 27S
 20 C2^a (erste Pfropfhülle) aus 52S, 47 MMA und 1 BDA
 10 C3^a (zweite Pfropfhülle) aus 80 MMA und 20 BA
- 5 C^b: 60 C1_I
 20 C2^b aus 52S, 47 MMA und 1 BDA
 20 C3^b aus 80 MMA und 20 BA
- 10 C^c: 70 C1_I
 10 C2^c aus 52S, 47 MMA, 1 BDA
 20 C3^c aus 80 MMA und 20 BA
- 15 CV1: 70 C1_I
 25 C2_{V1} aus 52S, 47 MMA, 1 BDA
 5 C3_{V1} aus 80 MMA und 20 BA
- CV2: 70 C1_I
 5 C2_{V2} aus 52S, 47 MMA, 1 BDA
 25 C3_{V2} aus 80 MMA und 20 BA
- 20 CV3: 70 C1_I
 30 C₂ aus 43S, 50 MMA, 7 BA
- 25 CV4: 60 C1_I
 20 C2_{V4} aus 47S, 52 MMA, 1BDA
 20 C3_{V4} aus 50S, 50 MMA, n_D-C2 < n_D-C3
- 30 CV5 70C1_I
 20 C2_{V5} aus 52S, 47 MMA und 1 BDA
 10 C3_{V5} aus 100 MMA

- CV6: 60 C1_{II} aus 100 Bu
20 C2_{V6} aus 90S, 10BA und 1 BDA
20 C3_{V6} aus 50S und 50 MMA
- 5 CV7: 55 C1_I
22 C2_{V7} aus 90S und 10 BA
23 C3_{V7} aus reinem MMA

Anschließend wurde jeweils ein Pfropfcopolymerisat C^a bis C^c bzw. CV1
10 bis CV7 in einer Schmelze bei Temperaturen von 250°C mit den Komponenten (A1) und (B1) zu thermoplastischen Formmassen umgesetzt.

Die thermoplastischen Formmassen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 8
sowie der Vergleichsbeispiele V1 bis V10 waren jeweils Granulate aus den
15 Komponenten (A1), (B1) und einem Pfropfcopolymerisat von (C^a) bis (C^h), die in der Schmelze bei Temperaturen von 250°C hergestellt wurden. Sie enthielten

- 28,16 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisates (A1) hergestellt
20 aus Methylmethacrylat (MMA) und Methylacrylat (MA) im Verhältnis 94:6 ($n_D^{25} = 1,492$, $M_w = 110.000$ g/mol);
- 35,84 Gew.-% eines Copolymerisats (B1), hergestellt aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 81:19 (Gewichtsmittel $M_w = 250.000$ g/mol;
25 $n_D^{25} = 1,575$) mit einer Viskositätszahl von 100, bestimmt in einer 0,5%-igen Lösung bei 23°C in Dimethylformamid;
- 36 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisats (C^a) bis (C^h) bzw. CV1 bis CV10.

Die Komponenten (A1) und (B1) bildeten dabei die Matrix, die Komponente (C^a) bis (C^h) bzw. CV1 bis CV10 stellte den Kautschuk dar. Die Matrix wies einen Brechungsindex ($n_D-A + n_D-B$) von 1,5400 auf.

- 5 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 und für die Vergleichsbeispiele V1 bis V7 das jeweilige Mengenverhältnis ($C2$):($C3$), die Brechungsindices der ersten Pfropfhülle (n_D-C2), der zweiten Pfropfhülle (n_D-C3) und die der Gesamtpfropfhülle ($n_D-C2 + n_D-C3$) sowie die jeweiligen Brechungsindices des Kerns (n_D-C1), der Gesamtkomponente C (n_D-C) und der Betrag der Differenz aus Brechungsindex der Gesamtkomponente C (n_D-C) und dem der Gesamtmatrix ($n_D-A + n_D-B$)
10 aufgeführt.

Tabelle 2

	(C2):(C3)	$n_D\text{-C2}$	$n_D\text{-C3}$	$n_D\text{-C2} + n_D\text{-C3}$	$n_D\text{-C1}$	$n_D\text{-C}$	$n_D\text{-C} - (n_D\text{-A} + n_D\text{-B})$
Beispiel 1	2:1	1,5422	1,4844	1,5223	1,5394	1,5345	0,0055
Beispiel 2	1:1	1,5422	1,4844	1,5133	1,5394	1,5289	0,0111
Beispiel 3	1:2	1,5422	1,4844	1,5040	1,5394	1,5288	0,0112
Vergleichsbeispiel V1	5:1	1,5422	1,4844	1,5324	1,5394	1,5373	0,0027
Vergleichsbeispiel V2	1:5	1,5422	1,4844	1,4942	1,5394	1,5258	0,0142
Vergleichsbeispiel V3	-	1,5321	-	1,5321	1,5394	1,5372	0,0028
Vergleichsbeispiel V4	1:1	1,5370	1,5405	1,5487	1,5394	1,5431	0,0031
Vergleichsbeispiel V5	2:1	1,5422	1,4890	1,5244	1,5394	1,5349	0,0051
Vergleichsbeispiel V6	1:1	1,5939	1,5405	1,5672	1,5200	1,5389	0,0011
Vergleichsbeispiel V7	1:1,05	1,5794	1,4890	1,5331	1,5394	1,5365	0,0035

5

10

15

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind sowohl für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 als auch für die Vergleichsbeispiele V1bis V7 die Schlagzähigkeit a_N , die multiaxiale Zähigkeit W_g , die Volumenfließfähigkeit MVI, die Transmission t, die Trübung (Haze) und der Gelbindex (Gelbstich) U_i aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen der Beispiele 1 bis 3 sind spannungsrißbeständig und besitzen bei einem hohem Zähigkeitsniveau und einem guten Fließverhalten eine Lichttransmission von über 88 % und einen Streulichtanteil von weniger als 4 %.

Tabelle 3

	a_N [kJ/m ²]	Wg [Nm]	t [%]	haze [%]	YI	MVI 220°C/10kp [ml/g]
Beispiel 1	39.8	18	90	3.3	3.5	2.6
Beispiel 2	36.0	15	90	1.9	2.7	2.9
Beispiel 3	37.6	11.5	89.0	3.2	3.2	2.8
Vergleichsbeispiel V1	31.9	10.7	82.3	8.5	7.1	2.1
Vergleichsbeispiel V2	27.2	1.2	88.7	2.4	4.0	2.8
Vergleichsbeispiel V3	39.9	20.7	87.8	5.8	5.9	1.1
Vergleichsbeispiel V4	44.8	4.3	85.5	5.7	6.5	2.6
Vergleichsbeispiel V5	32.6	17.8	83.7	12.0	8.6	1.4
Vergleichsbeispiel V6	41.7	14.3	71.1	25.2	17.9	1.7
Vergleichsbeispiel V7	42.5	6.1	86.3	3.7	5.6	2.3

5

10

15

In den erfindungsgemäßen Beispielen 4 bis 8 sowie dem Vergleichsbeispiel V8 wurden die in der nachfolgenden Tabelle 4 beschriebenen Mengen an den Grundstufen (I), (II) oder (III) vorgelegt und nach Inertisierung mit Stickstoff bei 70°C mit den in der Tabelle 1 aufgeführten Comonomeren der ersten Pfropfhülle (C2) versetzt, wobei bzgl. der Pfropfcomonomermenge 0,5 Gew.-Teile Paraffinsulfonat und 0,2 Gew.-Teile Kaliumperoxodisulfat hinzugefügt wurden. Nach etwa 15 Minuten gab man die in der nachfolgenden Tabelle 4 beschriebenen Comonomere der zweiten Pfropfhülle (C3) hinzu und polymerisierte bis zu einem Umsatz von mindestens 98 %.

10

Tabelle 4

Herstellung der Pfropfcopolymerisate C^d bis C^h und CV8 bis CV10

erfindungsgemäß	zum Vergleich	Grundstufe (C1)		1. Pfropfhülle (C2)				2. Pfropfhülle (C3)		
		Nr.	Menge	S	MMA	BA	BDA	MMA	BA	S
20	C ^d	(I)	226	5.7	5.2		0.1	8	2	
	C ^e	(I)	200	10	9.8		0.2	8	2	
	C ^f	(I)	200	14	5.8		0.2	8	2	
	C ^g	(I)	200	16	3.8		0.2	8	2	
	C ^h	(I)	170	12.5	12.3		0.2	13.5	1.5	
25										
	CV5	(I)	200	10.4	9.4		0.2	10		
	CV6	(II)	170	18		1.8	0.2	10		10
	CV8	(III)	143	30				19.6	0.4	

In der Tabelle 5 sind jeweils die Mengen der Grundstufen bzw. der Comonomere in Gew.-Teilen angegeben.

Die dabei erhaltenen Pfropfcopolymerisate wurden danach durch Fällung isoliert und nach dem Waschen mit Wasser bei 60°C im Vakuum 24 Stunden lang getrocknet.

Anschließend wurden die Pfropfcopolymerisate in einer Schmelze bei Temperaturen von 250°C mit den Komponenten (A1) und (B1) zu thermoplastischen Formmassen umgesetzt.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die jeweiligen Zusammensetzungen der Pfropfcopolymerisate C^d bis C^h und CV8 bis CV10 dargestellt.

15

Tabelle 5

Zusammensetzung der Pfropfcopolymerisate (C^d) bis (C^h) und CV8 bis CV10

20 - jeweils in Gew.-Teilen -

C^d: 79 C1_I (△ Kern) aus 73 Bu und 27 S
11 C2^d (△ erste Pfropfhülle) aus 52S, 47MMA und 1 BDA
10 C3^d (△ zweite Pfropfhülle) aus 80 MMA und 20 BA

25

C^e: 70 C1_I
20 C2^e aus 50 S, 49 MMA und 1 BDA
10 C3^e aus 80 MMA und 20 BA

30

- 31 -

C^f: 70 C1_I
 20 C2^f aus 70 S, 29 MMA und 1 BDA
 10 C3^f aus 80 MMA und 20 BA

5 C^g: 70 C1_I
 20 C2^g aus 80 S, 19 MMA und 1 BDA
 10 C3^g aus 80 MMA und 20 BA

10 C^h: 60 C1_I
 25 C2^h aus 50 S, 49 MMA und 1 BDA
 15 C3^h aus 90 MMA und 10 BA

CV8: 50 C1_{III} aus 76 Bu und 24 S
 30 C2_{V8} aus 30 S
 15 20 C3_{V8} aus 98 MMA und 2 BA

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 4 bis 8 und für die Vergleichsbeispiele V5, V6 und V8 die Mengenverhältnisse zwischen Styrol und Methylmethacrylat, der Betrag der Differenz zwischen dem Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle C2 + C3 ($n_D-C2 + n_D-C3$) und dem des Kerns C1 (n_D-C1) und der Betrag der Differenz aus Brechungsindex der Gesamtkomponente C (n_D-C) und dem der Gesamtmatrix A + B ($n_D-A + n_D-B$) aufgeführt.

25

Tabelle 6

	Mengenverhältnis Styrol : MMA	(n _D -C2 + n _D -C3)- (n _D -C1)	(n _D -C)- (n _D -A + n _D -B)	
5				
	Beispiel 4	27 : 73	0,025	0,006
	Beispiel 5	17 : 83	0,018	0,006
	Beispiel 6	46 : 54	0,004	0,002
10	Beispiel 7	53 : 47	0,008	0,000
	Beispiel 8	31 : 69	0,019	0,008
	Vergleichsbeispiel V5	35 : 65	0,015	0,005
	Vergleichsbeispiel V6	45 : 55	0,047	0,001
	Vergleichsbeispiel V8	60 : 40	0,013	0,004

15

In der nachfolgenden Tabelle 7 sind sowohl für die erfindungsgemäßen Beispiele 4 bis 8 als auch für die Vergleichsbeispiele V5, V6 und V8 die Schlagzähigkeit a_N , die multiaxiale Zähigkeit W_g , die Transmission t , die Trübung (Haze), der Yellowness-Index (Gelbindex) YI, der Kantengilb und die Volumenfließfähigkeit MVI aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen der Beispiele 4 bis 8 sind schlagzäh, transparent, fließfähig und weisen eine geringe Trübung, einen geringen Gelbindex und einen geringen Kantengilb auf.

25

Tabelle 7

	a_N [kJ/M ²]	Wg [N/M]	t [%]	Haze [%]	YI	Kantengilb*	MVI 220°C/10kg [ml/g]
Beispiel 4	39,8	14,5	88,5	3,5	3,0	0-1	2,9
Beispiel 5	37,3	17,5	89,8	3,4	3,5	1	2,8
Beispiel 6	42,0	16,4	88,5	2,9	3,1	0	2,6
Beispiel 7	42,5	14,6	89,3	3,5	2,7	0	2,8
Beispiel 8	38,7	14,8	88,8	2,4	3,4	0	2,4
Vergleichsbeispiel V5	32,6	17,8	83,7	12,0	8,6	Δ	1,4
Vergleichsbeispiel V6	41,7	14,3	71,1	25,2	17,9	Δ	1,7
Vergleichsbeispiel V8	37,6	12,1	85,1	4,6	6,4	5	1,8

* Kantengilb, Wahrnehmung visuell
 0 nicht wahrnehmbar
 1 kaum wahrnehmbar
 3 mäßig wahrnehmbar
 5 gut wahrnehmbar

Δ wegen des schlechten Niveaus der allg. optischen Eigenschaften ist der Kantengilb nicht zu beurteilen

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend eine Mischung aus

5 (A) 10 bis 60 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat, und

10

(A2) bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure

und

15

(B) 10 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

20

(B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

25

(C) 15 bis 50 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

30

(C1) 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-% eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 65 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren

5

und

(C2) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus (wobei sich die einzelnen Prozentangaben aus C21, C22 und C23 zu 100 Gew.-% addieren)

10

15

(C21) 30 bis 60 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 40 bis 60 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

20

(C23) 0 bis 2 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren

und

25

(C3) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus

(C31) 70 bis 98 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

30

(C32) 2 bis 30 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylesters der Acrylsäure,

5 wobei sich die einzelnen Prozentangaben von A, B und C in der Mischung zu 100 Gew.-% addieren und

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A,B und C,

10 mit den Maßgaben, daß das Mengenverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt, der Brechungsindex der ersten Pfropfhülle (n_D -C2) größer als der Brechungsindex der zweiten Pfropfhülle (n_D -C3) ist und der Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle (n_D -C2+ n_D -C3) kleiner als der Brechungsindex des Kerns (n_D -C1) ist, wobei der
15 Betrag der Differenz aus Brechungsindex der Gesamtkomponente C (n_D -C) und dem der Gesamtmatrix (n_D -A+ n_D -B) kleiner oder gleich 0,02 ist.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, worin der Betrag der
20 Differenz zwischen dem Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle des Pfropfcopolymerisats C und dem des Kerns [$(n_D$ -C2+ n_D -C3)- n_D -C1] kleiner als 0,03 ist.

3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend eine
25 Mischung aus

(A) 20 bis 50 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisats aus einem Methylmethacrylat (A1) und einem C_1 - C_8 -Alkylester der Acrylsäure (A2) und

(B) 20 bis 40 Gew.-% eines Copolymerisats aus einem vinylaromatischen Monomeren (B1) und Vinylcyanid (B2) und

5 (C) 20 bis 40 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisats aus einem Kern (C1), einer ersten Pfropfhülle (C2) und einer zweiten Pfropfhülle (C3)

wobei sich die Prozentangaben von A,B und C zu 100 Gew.-% addieren und

10

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen.

4. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als vinylaromatisches Monomeres Styrol verwendet wird.

15

5. Thermoplastische Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Pfropfcopolymerisat (C) einen Quellungsindex QI von 10 bis 40 aufweist.

20 6. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) 10 bis 60 Gew.-% eines Methylmethacrylat-Polymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

25

(A1) 90 bis 100 Gew.-%, bezogen auf (A), Methylmethacrylat und

(A2) 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (A), eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure und

30

(B) 10 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates, erhältlich durch Polymerisation einer Mischung, bestehend aus

(B1) 75 bis 88 Gew.-%, bezogen auf (B), eines vinylaromatischen Monomeren und

(B2) 12 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (B), eines Vinylcyanids

und

(C) 15 bis 50 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisates, erhältlich aus

(C1) 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf (C), eines Kerns, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus

(C11) 65 bis 90 Gew.-% eines 1,3-Diens und

(C12) 10 bis 65 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren

und

(C2) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C), einer ersten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus (wobei sich die einzelnen Prozentangaben aus C21, C22 und C23 zu 100 Gew.-% addieren)

(C21) 30 bis 60 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren

(C22) 40 bis 60 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C23) 0 bis 2 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren

und

(C3) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (C), einer zweiten Pfropfhülle, erhältlich durch Polymerisation eines Monomergemisches, bestehend aus

(C31) 70 bis 98 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Methacrylsäure und

(C32) 2 bis 30 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylesters der Acrylsäure,

wobei sich die Prozentangaben von A,B und C zu 100 Gew.-% addieren und

(D) gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A,Bund C,

mit den Maßgaben, daß das Mengenverhältnis von (C2) zu (C3) im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt, der Brechungsindex der ersten Pfropfhülle ($n_D\text{-C}_2$) größer als der Brechungsindex der zweiten Pfropfhülle ($n_D\text{-C}_3$) ist und der Brechungsindex der Gesamtpfropfhülle ($n_D\text{-C}_2 + n_D\text{-C}_3$)

C3) kleiner als der Brechungsindex des Kerns (n_D-C1) ist, wobei der Betrag der Differenz aus Brechungsindex der Gesamtkomponente C (n_D-C) und dem der Gesamtmatrix (n_D-A+n_D-B) kleiner oder gleich 0,02 ist,

5

durch Vermischen der Komponente (C) mit den Komponenten (A) (B) und gegebenenfalls (D) in der Schmelze bei Temperaturen von 200 bis 300°C herstellt.

- 10 7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern.
8. Formkörper, erhältlich aus einer der thermoplastischen Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L33/12 C08L25/12 C08L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 062 223 (BASF AG) 13 October 1982 cited in the application -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 1996

Date of mailing of the international search report

22.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interracial Application No

PCT/EP 96/03822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0062223	13-10-82	DE-A- 3113627	21-10-82
		CA-A- 1177995	13-11-84
		US-A- 4393164	12-07-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03822

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L33/12 C08L25/12 C08L51/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 062 223 (BASF AG) 13.Oktober 1982 in der Anmeldung erwähnt -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22.01.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0062223	13-10-82	DE-A- 3113627	21-10-82
		CA-A- 1177995	13-11-84
		US-A- 4393164	12-07-83
